

反射型マスクブランクの製造方法、反射型マスクの製造方法、  
並びに半導体装置の製造方法

METHOD OF PRODUCING A REFLECTIVE-TYPE MASK BLANK, METHOD  
OF PRODUCING A SEMICONDUCTOR DEVICE

This application claims priority to prior Japanese application JP 2002-265044, the disclosure of which is incorporated herein by reference.

Background of the Invention:

本発明は、半導体のパターン転写などに用いられる露光用反射型マスクブランク及び反射型マスクの製造方法、並びに半導体装置の製造方法に関する。

近年、半導体産業において、半導体デバイスの微細化に伴い、極端紫外（Extreme Ultra Violet、EUV）光を用いた露光技術であるEUVリソグラフィーが有望視されている。なお、ここで、EUV光とは、軟X線領域又は真空紫外線領域の波長帯の光を指し、具体的には波長が0.2～100nm程度の光のことである。このEUVリソグラフィーにおいて用いられるマスクとしては、特開平8-213303号公報に記載されたような露光用反射型マスクが提案されている。

このような反射型マスクは、基板上にEUV光を反射する多層反射膜を有し、更に、多層反射膜上にEUV光を吸収する吸収体層がパターン状に設けられた構造をしている。このような反射型マスクを搭載した露光機（パターン転写装置）において、反射型マスクに入射した露光光は、吸収体層パターンのある部分では吸収され、吸収体層パターンのない部分では多層反射膜により反射された光像が反射光学系を通して半導体基板（レジスト付きシリコンウェハ）上に転写される。

上記多層反射膜としては、相対的に屈折率の高い物質と相対的に屈折率の低い物質が、数nmオーダーで交互に積層された多層膜が通常使用される。例えば、1.3～1.4nmのEUV光に対する反射率の高いものとして、SiとMoの薄膜を交互に積層した多層膜が知られている。このような多層反射膜を用いた反射型マスクにおいては、短波長の光で高反射率を得るために多層膜の各層の膜密度を高くする必要があり、必然的に多層反射膜は高い圧縮応力を有することになる。

しかしながら、本発明者の検討によると、この多層反射膜は、成膜後、通常の環境下で使用・保管する場合であっても、熱的要因によりその応力が時間の経過と共に30MPa程度引張り方向に変化することがわかった。この応力変化は、たとえば1年の期間においても断続的に変化をする。

また、反射多層膜成膜後の反射型マスクプランクの製造工程内でも洗浄工程や、レジスト膜成膜後のペーク工程等の熱的要因により、多層反射膜の応力変化が発生することがわかった。

この応力変化は、多層反射膜を構成している各層界面の極僅かなミキシングに起因しているものと思われる。この変化は、X線回折による周期長測定では検出できないレベルであるが、これにより、多層反射膜の反射率のピーク波長（すなわち、多層反射膜の反射率がピーク（最大）である波長）は、0.01nmのレベルで変化をする。EUV光は非常に短波長の光なので、多層反射膜の状態の変化が、非常に敏感にその波長特性、反射特性に影響を及ぼす。

又、EUVリソグラフィでは、特定の狭い波長帯域の光を使用するため、波長シフトの影響は大きく、反射率のピーク波長のシフトは、パターン転写時に使用する露光機のミラーとのミスマッチを起こしてしまうため、ピーク波長は正確に制御されていなければならない。更には、ピーク波長のシフトによって、多層反射膜の反射率が低下してしまう。このように、多層反射膜の応力の経時変化は、基板のフラットネス変化を生じるなど、マスクの実用的な使用において色々問題となる。

しかし、従来の反射型マスクにおいては、このような多層反射膜成膜後の応

力の経時変化による問題点には全く考慮がされておらず、これらを解決する手段も見出されていなかった。

#### Summary of the Invention:

本発明は、上述した背景の下になされたものであり、多層反射膜成膜後の応力の経時変化を抑制し、実用上安定して使用できる反射型マスクブランクおよび反射型マスクの製造方法を提供することを目的とする。

上述した課題に対し、本発明者は観意検討した結果、基板上に形成された多層反射膜を、加熱処理することで、多層反射膜の反射率低下を招くことなく多層反射膜の応力の経時変化が抑制できることを見出した。

すなわち、本発明に係る反射型マスクブランクの製造方法は、基板上に、少なくとも露光光を反射する反射多層膜と、該反射多層膜上に設けられる露光光を吸収する吸収体層とを形成する反射型マスクブランクの製造方法であって、多層反射膜成膜後の熱的要因により前記多層反射膜を構成している各層界面のミキシングが起きないように、前記多層反射膜の成膜時、及び／又は成膜後、該多層反射膜付き基板に加熱処理を加えることによって、前記各層界面のミキシングの進行を抑制させることを特徴とする。これにより、多層反射膜成膜後、多層反射膜の応力の経時変化を抑制できる。これにより、露光光であるEUV光に対する多層反射膜の波長特性や反射特性の変化を防止できる。

本発明における加熱処理は、前記吸収体層上にレジスト膜を形成する前に行なうことが好ましい。さらに好ましくは、吸収体層を形成する前に行なうことが好ましい。レジスト膜や吸収体層等を形成した後では、多層反射膜の反射率が計測できなくなるからである。

また、本発明においては、上記加熱処理における基板加熱温度は、50℃以上レジスト膜のピーク温度以下で行なうことが好ましい。反射型マスクブランクの製造工程において、レジスト膜のピーク温度より高い高温での加熱処理は、多層反射膜の反射率低下やピーク波長の大幅なシフトを招くからである。また、応力の経時変化を十分抑制する効果を得るためにには、一定以上（50℃以上）

の温度での加熱処理が必要である。好ましくは、50℃以上135℃以下、50℃以上100℃以下、さらに好ましくは60℃以上100℃以下が望ましい。

また、本発明においてレジスト膜は、化学增幅型レジストであることが好ましい。

これは、高解像性である点や、レジスト膜のピーク温度を比較的低温とすることができ、加熱処理による多層反射膜の反射率低下やピーク波長のシフトを最小限に抑える事ができるからである。

また、本発明における加熱処理は、必要な温度が得られる状態であれば、どのような状態で行ってもよいが、たとえば、基板上に形成した多層反射膜を加熱保持された液体と接触させることにより加熱処理を行うことができる。例えば、加熱保持された洗浄液中に基板を浸漬するなどして所定時間接触させようすれば、新たな工程を追加することなく、洗浄と同時に本発明の加熱処理を行える。

上記多層反射膜は、たとえばモリブデンとシリコンの薄膜を交互に積層した多層膜が用いられる。この多層反射膜は、13~14nmのEUV光に対する反射率が高く、また高い圧縮応力を有するが、本発明の加熱処理を施すことにより、その応力の経時変化を抑制できる。

また、上述の本発明に係る反射型マスクプランクの製造方法により製造された反射型マスクプランクの吸収体層にパターンを形成することにより、反射型マスクを製造することができる。本発明によれば、多層反射膜の応力の経時変化を抑制し、実用上安定して使用できる反射型マスクが得られる。

#### Brief Description of the Drawing:

図1A~Dは、本発明に係る反射型マスクプランク及び反射型マスクの製造工程を模式的に示す断面図である。

図2は、本発明の実施例における多層反射膜の応力及びピーク波長の経時変化を示すグラフである。

図3は、図1Dに示された反射型マスクを搭載するパターン転写装置の概略

構成図である。

図4は、比較例における多層反射膜の応力及びピーク波長の経時変化を示すグラフである。

Description of the Preferred Embodiments:

次に、本発明の実施の形態について説明する。

本発明において平滑性を示す単位Rmsは、二乗平均平方根粗さであり、原子間力顯微鏡で測定することができる。又本発明における平坦度は、TIR (Total Indicated Reading)で示される表面の反り(変形量)を示す値である。これは、基板表面を元に最小二乗法で定められる平面を焦平面としたとき、この焦平面より上にある基板表面の最も高い位置と、焦平面より下にある最も低い位置の高低差の絶対値である。

本発明の方法で製造される反射型マスクブランクは、基板上に、露光光であるEUV光を反射する多層反射膜を有し、該多層反射膜上に露光光であるEUV光を吸収する吸収体層を有している。必要に応じて、多層反射膜と吸収体層の間に、吸収体層へのパターン形成時のエッチング環境に耐性を有し、多層反射膜を保護するためのバッファ層を有していてもよい。又、本発明の方法で製造される反射型マスクは、この反射型マスクブランクの吸収体層にパターンが形成されたものである。

本発明の反射型マスクブランクの製造方法について上記バッファ層を有する場合を例により説明する。

まず基板を準備し、基板上に多層反射膜を形成する。この多層反射膜を形成した基板を、多層反射膜成膜後の熱的要因により、多層反射膜を構成している各層界面のミキシングが進行しないように、50°C以上レジスト膜のピーク温度以下の基板加熱温度で加熱処理する。

加熱処理後、多層反射膜上に、順次バッファ層及び吸収体層を形成して、本実施の形態に係る反射型マスクブランクが得られる。

次に、各製造工程について説明する。

まず、基板の準備について説明する。

本発明に用いる基板としては、露光時の熱によるパターンの歪みを防止するため、 $0 \pm 1.0 \times 10^{-7}$ /°Cの範囲内、より好ましくは $0 \pm 0.3 \times 10^{-7}$ /°Cの範囲内の低熱膨張係数を有するものが好ましい。この範囲の低熱膨張係数を有する素材としては、アモルファスガラス、セラミック、金属の何れでも使用できる。例えばアモルファスガラスであればSiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>系ガラス、石英ガラス、結晶化ガラスであればβ石英固溶体を析出した結晶化ガラス、などを用いることができる。金属としては、インバー合金(Fe-Ni系合金)等を用いることができる。

又、基板は、高い反射率及び転写精度を得るために、高い平滑性と平坦性を備えた基板が好ましい。特に、0.2 nm RMS以下の平滑性(10 μm角エリアでの平滑性)、100 nm以下の平坦度(142 mm角エリアでの平坦度)を有していることが好ましい。

又、基板は、その上に形成される膜の膜応力による変形を防止するために、高い剛性を有しているものが好ましい。特に、65 GPa以上の高いヤング率を有しているものが好ましい。以上のような点を考慮して、基板を選択し、準備する。

次に、多層反射膜の形成について説明する。

本発明における多層反射膜は、屈折率の異なる物質を周期的に積層させた構造をしており、特定の波長の光を反射するように構成されている。例えば、約13 nmの波長の露光光(EUV光)に対しては、MoとSiを交互に40周期程度積層した多層反射膜が通常用いられる。Mo/Si多層反射膜の場合、相対的に屈折率の大きい層がMo、相対的に屈折率の小さい(屈折率がより1に近い)層がSiである。多層反射膜を形成する材料は使用する露光光の波長に応じて、適宜選択すればよい。EUV光の領域で使用されるその他の多層反射膜の例としては、Ru/Si周期多層反射膜、Mo/Be周期多層反射膜、Mo化合物/Si化合物周期多層反射膜、Si/Nb周期多層反射膜、Si/Mo/Ru周期多層反射膜、Si/Mo/Ru/Mo周期多層反射膜、及びS

$\text{I}_{\text{i}}/\text{Ru}/\text{Mo}/\text{Ru}$ 多層反射膜などが挙げられる。

多層反射膜は、基板上、或いは、応力補正膜上に例えれば、DCマグネットロンスパッタ法により形成できる。Mo/Si多層反射膜の場合、Arガス雰囲気下で、SiターゲットとMoターゲットを交互に用いて、30~60周期、好ましくは40周期程度積層し、最後にSi膜を成膜すればよい。他の成膜方法としては、IBD（多層反射膜成膜用ターゲットにイオンビームを照射しイオンビームスパッタリングして成膜するイオン・ビーム・デポジション（或いはイオンビームスパッタとも言う））法等が使用できる。

次に、上記多層反射膜の加熱処理について説明する。

基板上に形成された多層反射膜に加熱処理を施すことにより、多層反射膜の応力の経時的な安定性が得られることが判明した。

前述したように、多層反射膜の有する応力は、成膜後、通常の環境下で使用・保管する場合であっても、時間とともに、経時変化を起こす。また、反射多層膜成膜後の反射型マスクプランクの製造工程内でも洗浄工程や、レジスト膜成膜後のペーク工程等の熱的要因により、応力変化が発生する。

即ち、長期にわたり徐々に応力が引っ張り応力側に変化し、同時に、ピーク波長のシフトが起つたり、また、反射多層膜成膜後の反射型マスクプランクの製造工程内の熱的要因により応力が変化し、同時に、ピーク波長のシフトが起り実用上問題となる。

本発明の所定の加熱処理を行うと、その直後から、多層反射膜の応力は経時に変化しなくなる。これは、予め熱的要因による反射多層膜の各層界面でのミキシングをさせておくことによって、その後の熱的要因による前記各層界面のミキシングの進行を抑制することができるからである。従って、このような加熱処理を行うことにより、成膜後の多層反射膜の応力は安定し、マスク使用時における多層反射膜のピーク波長の経時変化などの不具合を防止できる。

ただし、あまり高温で加熱処理を行うと、多層反射膜の反射率低下やピーク波長の大幅なシフトを招くため、本発明では、加熱処理は、多層反射膜付き基板の基板加熱温度がレジスト膜のプリペーク温度以下となるようにして行うの

が好ましい。反射型マスクブランクの製造工程において、多層反射膜成膜後に発生する熱的要因としては、レジスト膜のピーク温度が一番高いからである。レジスト膜としては、高分子型レジスト、化学增幅型レジスト等がある。これらのレジスト膜のピーク温度は、およそ120℃から200℃の範囲で行われる。上記レジストの中でも特に、化学增幅型レジストの場合、高解像度であり、レジスト膜のピーク温度を比較的低温（例えば、135℃以下）とすることができ、加熱処理による多層反射膜の反射率低下やピーク波長のシフトを最小限に抑える事ができる。好ましくは135℃以下、さらに好ましくは100℃以下が望ましい。

なお、十分な応力の経時変化安定性の効果を得るために、50℃以上の温度が好ましい。より好ましくは、60℃以上である。

加熱処理時間は、多層反射膜が均一に加熱されるのに十分な時間行えばよく、通常3分以上を行うことで、多層反射膜の応力の経時変化安定性の効果が得られる。更に好ましくは5分以上、更には必要に応じ10分以上行ってもよい。加熱処理は、基板上に多層反射膜を形成した後であれば、バッファ層形成後、吸収体層形成後、吸収体層へのパターン形成後等いつでも構わないが、他の層への影響等が少ない点や、反射率測定の管理上、基板上に、多層反射膜を形成後、バッファ層や吸収体層等の他層の形成の前に行うのが好ましい。

加熱処理は、必要な温度が得られる状態であれば、どのような状態で行ってもよい。例えば、基板を加熱された雰囲気中に入れて加熱する、加熱されたヒーター上に置いて加熱する、加熱された液体中に接触させて（液中に浸漬するなど）加熱する等の種々の方法が可能である。プラズマ雰囲気を利用してもよい。また、加熱温度に保持された洗浄液と所定時間接触させるようにすれば、新たな工程を追加することなく、洗浄と同時に加熱処理を行うことができる。

本発明では、このように多層反射膜に所定の加熱処理を行うことにより、多層反射膜の応力の経時変化を抑制することが出来るため、応力の経時変化による多層反射膜のピーク波長シフトなどの問題を有効に防止する事が出来る。又、高温での加熱処理を行わないので、加熱処理による多層反射膜の反射率の低下

などを防げる。

次に、バッファ層の形成について説明する。

バッファ層は、吸収体層に転写パターンを形成する際に、エッチング停止層として下層の多層反射膜を保護する機能を有し、通常は多層反射膜と吸収体層との間に形成される。なお、バッファ層は必要に応じて設ければよい。

バッファ層の材料としては、吸収体層とのエッチング選択比が大きい材料が選択される。バッファ層と吸収体層のエッチング選択比は5以上、好ましくは10以上、さらに好ましくは20以上である。更に、低応力で、平滑性に優れた材料が好ましく、とくに0.3 nm RMS以下の平滑性を有していることが好ましい。このような観点から、バッファ層を形成する材料は、微結晶あるいはアモルファス構造であることが好ましい。

一般に、吸収体層の材料には、TaやTa合金等が良く用いられている。吸収体層の材料にTa系の材料を用いた場合、バッファ層としては、Crを含む材料を用いるのが好ましい。例えば、Cr単体や、Crに窒素、酸素、炭素の少なくとも1つの元素が添加された材料が挙げられる。具体的には、空化クロム(CrN)等である。

一方、吸収体層として、Cr単体や、Crを主成分とする材料を用いる場合には、バッファ層には、Taを主成分とする材料、例えば、TaとBを含む材料や、TaとBとNを含む材料等を用いることができる。

このバッファ層は、反射型マスク形成時には、マスクの反射率低下を防止するために、通常、吸収体層に形成されたパターンに従って、パターン状に除去される。しかし、バッファ層に露光光であるEUV光の透過率の大きい材料を用い、膜厚を十分薄くすることが出来れば、パターン状に除去せずに、多層反射膜を覆うように残しておいてもよい。

バッファ層は、例えば、DCスパッタ、RFスパッタ、イオンビームスパッタ等のスパッタ法で形成することができる。

次に、吸収体層の形成について説明する。

本発明における吸収体層の材料としては、露光光の吸収率が高く、吸収体層

の下側に位置する層（通常バッファ層或いは多層反射膜）とのエッティング選択比が十分大きいものが選択される。例えば、Taを主要な金属成分とする材料が好ましい。この場合、バッファ層にCrを主成分とする材料を用いれば、エッティング選択比を大きく（10以上）取ることができる。ここで、Taを主要な金属元素とする材料とは、成分中の金属元素のうち、もっとも組成比の大きい金属がTaであるという意味である。この吸収体層に用いられるTaを主要な金属元素とする材料は、通常金属または合金である。また、平滑性、平坦性の点から、アモルファス状または微結晶の構造を有しているものが好ましい。Taを主要な金属元素とする材料としては、TaとBを含む材料、TaとNを含む材料、TaとBとOを含む材料、TaとBとNを含む材料、TaとSiを含む材料、TaとSiとNを含む材料、TaとGeを含む材料、TaとGeとNを含む材料等を用いることができる。TaにBやSi、Ge等を加えることにより、アモルファス状の材料が容易に得られ、平滑性を向上させることができる。また、TaにNやOを加えれば、酸化に対する耐性が向上するため、経時的な安定性を向上させることができるという効果が得られる。

他の吸収体層の材料としては、Crを主成分とする材料（クロム、窒化クロム等）、タンクステンを主成分とする材料（窒化タンクステン等）、チタンを主成分とする材料（チタン、窒化チタン）等を用いることができる。

これらの吸収体層は、通常のスパッタ法で形成する事が出来る。なお、パターン形成後のパターンの形状精度、位置精度を高く保つために、吸収体層は応力が小さくなるように形成するのが好ましい。

以上のようにして、本実施の形態の反射型マスクブランクが得られる。

なお、本実施の形態の反射型マスクブランクは必要に応じて更に別の層を有していてもよい。

次に、反射型マスクの製造方法について説明する。

反射型マスクは、上述した反射型マスクブランクの吸収体層にパターンを形成することで製造できる。

吸収体層へのパターン形成は次のようにして行う。上記反射型マスクブラン

ク上に電子線描画用レジストを塗布・ペークすることによりレジスト層を形成し、電子線描画及び現像によりレジストパターンを形成する。次いで、このレジストパターンをマスクとして、吸収体層をドライエッティングなどの方法でエッチングする。吸収体層がTaを主要な金属成分とする材料の場合、バッファ層を多層反射膜の保護層として、塩素を用いたドライエッティングでパターンを形成することができる。吸収体層のパターン形成後、吸収体層のパターン上に残ったレジスト層を除去する。更に、必要に応じて、バッファ層を吸収体層のパターンに従って、パターン状に除去する。例えば、バッファ層にCrを主成分とする膜を使用している場合には、塩素と酸素の混合ガスを用いたドライエッティングでバッファ層を除去することができる。

以上のようにして、反射型マスクが得られる。

尚、レジストが化学増幅型レジストの場合、現像液に対して十分な溶解性をもたせるために、電子線描画後にペーク処理（P E B : Post-Exposure Bake）が行われる。

以上のように、本発明の反射型マスクブランク及び反射型マスクの製造方法においては、多層反射膜に所定の加熱処理を施すことにより、多層反射膜の熱的要因による応力の経時変化を抑制して、反射率のピーク波長のシフト、反射率低下等の経時変化を防止でき、実用上安定して使用が可能な反射型マスクブランク及び反射型マスクが得られる。

次に、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

なお、多層反射膜の応力は、成膜前後、或いは、加熱処理後の基板の平坦度の変化量から算出した。

#### 【実施例1】

図1A～Dを参照しながら本実施例のEUV反射型マスクブランク100及びEUV反射型マスク101の製造方法を説明する。図1A～Dは、本実施例のEUV反射型マスクブランク100及びEUV反射型マスク101の製造工程を模式的に示す断面図である。

基板11は、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系のガラス基板（外形6インチ角、厚さが6.

3 mm)である。この基板の熱膨張率は  $0.2 \times 10^{-7}/\text{°C}$ 、ヤング率は 6.7 GPa である。そして、ガラス基板は機械研磨により、0.2 nm RMS 以下の平滑な表面と 100 nm 以下の平坦度に形成した。

まず、基板 1 上に、多層反射膜 1 を形成した(図 1 A 参照)。

多層反射膜 1 は、1.3 ~ 1.4 nm の露光光波長帯域に適した多層反射膜を形成するために、本実験例では、Mo/Si 周期多層反射膜を採用した。多層反射膜 1 は、Mo と Si を DC マグネットロンスパッタ法により基板上に交互に積層して形成した。まず、Si ターゲットを用いて、Ar ガス圧 0.1 Pa で Si 膜を 4.2 nm 成膜し、その後 Mo ターゲットを用いて、Ar ガス圧 0.1 Pa で Mo 膜を 2.8 nm 成膜し、これを一周期として、40 周期積層した後、最後に Si 膜を 1.1 nm 成膜した。合計膜厚は 291 nm である。形成された多層反射膜の応力は、-550 MPa であった。

この多層反射膜に対し、入射角 5 度でのピーク(すなわち、最大)反射率は 67 % であった。又、多層反射膜上の表面粗さは 0.15 nm RMS であった。以上のようにして、多層反射膜付き基板を得た。

次に、得られた多層反射膜付き基板に加熱処理を行った(図 1 B 参照)。

加熱処理は、90 °C のホットプレート上、大気雰囲気で行った。加熱 3 分経過後には、多層反射膜の応力はほぼ安定したが、多層反射膜が更に十分均一に加熱されることを考慮して加熱は 10 分間行った。

加熱処理後の多層反射膜における反射率のピーク波長は、1.3.40 nm であった。反射率のピーク波長は EUV 光をマスク基板へ 5 度の入射角で入射する方法で測定した。波長 1.3.40 nm、入射角 5 度の EUV 光により反射率を測定したところ、67 % であり、加熱処理前と比較して反射率はまったく変化しなかった。

この加熱処理後の多層反射膜付き基板につき、多層反射膜の応力、及び反射率のピーク波長の経時変化を測定し、その結果を図 2 に示した。

測定条件は、大気中に上記基板を室温で放置し、所定の日数経過ごとに、多層反射膜の応力とピーク波長を測定することにより行った。図 2 に示すとおり、

加熱処理後の多層反射膜付き基板は1年経過後も、応力及びピーク波長の変化がほとんど見られず、経時変化がほとんど起こらず安定であった。

次に、加熱処理後の多層反射膜付き基板の多層反射膜12上にバッファ層13として、窒化クロム(CrN)膜を30nmの厚さに形成した。成膜は、Crターゲットを用いて、スパッタガスとして、窒素とArを用いてDCマグネットロンスパッタ法によって行った。成膜されたCrN膜において、Cr:Nの組成比は0.9:0.1で結晶状態は多結晶であった。又、膜応力は50nm膜厚換算で+40MPaであった。

次に、CrN膜より構成されるバッファ一層13の上に、吸収体層14として、タンタルとホウ素と窒素からなる合金(TaBN膜)を60nmの厚さで形成した。成膜は、Ta及びBを含むターゲットを用いて、Arに窒素を10%添加して、DCマグネットロンスパッタ法によって行った。この際、スパッタ条件を制御することで吸収体層14の有する応力は、バッファ層である窒化クロム膜とほぼ同等の大きさで逆向きの応力である-50MPaとした。成膜されたTaBN膜において、組成比は、Taは0.8、Bは0.1、Nは、0.1であり、結晶状態はアモルファスであった。

以上のようにして、本実施例の反射型マスクブランク100を得た(図1C参照)。

次に、このEUV反射型マスクブランク100を用いて、デザインルールが0.07μmの16Gbbit-DRAM用のパターンを有するEUV反射型マスクを、次に記載する方法により作製した。

まず、前記EUV反射型マスクブランク100上に電子線描画用化学増幅型レジストを塗布・135°Cでペーク処理してレジスト膜を形成し、電子線により描画して、PEB処理・現像を行い、レジストパターンを形成した。

このレジストパターンをマスクとして、EUV吸収体層14を塩素を用いでドライエッキングし、EUV反射型マスクブランク上に吸収体層パターン14aを形成した。

更に吸収体層パターン14a上に残ったレジストパターンを100°Cの熱硫

酸で除去した。次に、バッファ層13を塩素と酸素の混合ガスを用いて、吸収体層のパターン14aに従ってドライエッチングし、パターン状のバッファ層13aとした。

以上の様にして、本実施例の反射型マスク101が得られた（図1D参照）。

次に、図3を参照して、上記反射型マスク101を用いてレジスト付き半導体基板33にEUV光によってパターンを転写する方法を説明する。図3に示す反射型マスク101を搭載したパターン転写装置50は、レーザープラズマX線源31、反射型マスク101、縮小光学系32等から概略構成される。縮小光学系32は、X線反射ミラーを用いた。縮小光学系32により、反射型マスク101で反射されたパターンは通常1/4程度に縮小される。尚、露光波長として13~14nmの波長帯を使用するので、光路が真空中になるように予め設定した。

このような状態で、レーザープラズマX線源31から得られたEUV光を反射型マスク101に入射し、ここで反射された光を縮小光学系32を通してレジスト付き半導体基板（Siウエハ）33上に転写した。

反射型マスク101に入射した光は、吸収体層のパターン14aのある部分では、吸収体層に吸収されて反射されず、一方、吸収体層のパターン14aのない部分に入射した光は多層反射膜12により反射される。このようにして、反射型マスク101から反射される光により形成される像が縮小光学系32に入射する。縮小光学系32を経由した露光光は、半導体基板33上のレジスト層に転写パターンを露光する。そして、露光済レジストを現像することによってレジストパターンを形成した。以上のようにして半導体基板上へのパターン転写を行った結果、上記反射型マスク101の精度は70nmデザインルールの要求精度である16nm以下であることが確認できた。

#### 【実施例2】

実施例1における加熱処理を60°Cで10分とした以外は、実施例1と同様にして、反射型マスクブランクを製造した。

加熱処理後の多層反射膜のピーク波長は13.38nmであり、又、加熱処

理後の多層反射膜の反射率は6.7%で、加熱処理前からほとんど低下は見られなかった。

実施例1と同様にして、バッファ層形成前の多層反射膜付き基板について、経時的な応力及びピーク波長の変化を測定したところ、経時変化はほとんど起らなかった。

この反射型マスクブランクを用いて、実施例1と同様に、デザインルールが0.07μmの16Gbbit-DRAM用のパターンを有するEUV反射型マスクを作製した。さらに、実施例1と同様に、作製した反射型マスクを用いて、図3のパターン転写装置により、半導体基板上へのパターン転写を行った結果、本実施例の反射型マスクの精度は70nmデザインルールの要求精度である16nm以下であることが確認できた。

#### 【実施例3】

実施例1における加熱処理を、90℃に保持された熱濃硫酸に接触させることにより15分間行った以外は、実施例1と同様の方法で反射型マスクブランクを製造した。

加熱処理後の多層反射膜のピーク波長は13.38nmであり、又、加熱処理後の多層反射膜の反射率は6.7%で、加熱処理前からほとんど低下は見られなかった。

実施例1と同様にして、バッファ層形成前の多層反射膜付き基板について、経時的な応力及びピーク波長の変化を測定したところ、経時変化はほとんど起らなかった。

この反射型マスクブランクを用いて、実施例1と同様に、デザインルールが0.07μmの16Gbbit-DRAM用のパターンを有するEUV反射型マスクを作製した。さらに、実施例1と同様に、作製した反射型マスクを用いて、図3のパターン転写装置により、半導体基板上へのパターン転写を行った結果、本実施例の反射型マスクの精度は70nmデザインルールの要求精度である16nm以下であることが確認できた。

#### 【実施例4】

実施例1における加熱処理を、135°Cで10分とした以外は、実施例1と同様にして、反射型マスクブランクを製造した。

加熱処理後の多層反射膜のピーク波長は13.39nmであり、また、加熱処理後の多層反射膜の反射率は6.7%であった。加熱処理前のピーク波長13.40nm、反射率6.7%に対して、変化したのは、X線回折法による分析の結果、反射多層膜を構成しているS1膜とMo膜との間の界面でミキシングが発生したことによるものであった。また、実施例1と同様にして、バッファ層形成前の多層反射膜付き基板について、経時的な応力及びピーク波長の変化を測定したところ、経時変化は全く起らなかった。

この反射型マスクブランクを用いて、実施例1と同様に、デザインルールが0.07μmの16Gbbit-DRAM用のパターンを有するEUV反射型マスクを作製した。さらに、実施例1と同様に、作製した反射型マスクを用いて、図3のパターン転写装置により、半導体基板上へのパターン転写を行った結果、本実施例の反射型マスクの精度は70nmデザインルールの要求精度である16nm以下であることが確認できた。

次に、上述の実施例に対する比較例を説明する。

#### 【比較例1】

基板に多層反射膜を形成した後、加熱処理を行わなかった（室温とした）こと以外は、実施例1と同様にして、比較例の反射型マスクブランクを製造した。実施例1と同様にして、本比較例におけるバッファ層形成前の多層反射膜付き基板について、応力及びピーク波長の経時変化を測定し、その結果を図4に示した。

図4に示すとおり、本比較例の多層反射膜付き基板は、時間の経過に伴い、徐々に応力が変化し、1年経過後も安定にならなかった。これに伴い、ピーク波長も長期にわたりシフトしていることが観察された。又、1年経過後の反射率は、成膜直後と比較し0.5%低下していた。

#### 【比較例2】

基板に多層反射膜を形成した後、加熱処理を200°Cで15分とした以外は、

実施例1と同様にして、比較例の反射型マスクブランクを製造した。

加熱処理後の反射多層膜における反射率のピーク波長は、13.35nmであり、また、加熱処理後の多層反射膜の反射率は66.3%であった。これは、反射多層膜を構成しているSi膜とMo膜との間の界面で大きなミキシングが発生し、拡散層が増加したことによる。上記のピーク波長の変化と反射率の低下は、反射型マスクを使用してのパターン転写において、パターン転写装置の反射ミラーとのマッチングにずれが生じ、半導体基板に対して露光量が変化する。これは、パターン解像性に影響を与え、半導体基板上に形成するパターンサイズの変動を意味するので、反射型マスクブランクとしては適さない。

尚、上述の実施例では、多層反射膜成膜後の加熱処理について例を挙げたが、多層反射膜成膜時に加熱処理した場合でも上述と同様の効果が得られる。

以上詳細に説明したように、本発明に係る反射型マスクブランクの製造方法によれば、基板上に形成した多層反射膜を100°C以下の加熱温度で加熱処理することにより、成膜後の多層反射膜の応力の経時変化を抑制することができる。これにより、露光光であるEUV光に対する多層反射膜の波長特性や反射特性の経時変化を防止できる。

また、本発明においては、上記加熱温度は、50°C以上100°C以下とすることにより、応力の経時変化を十分抑制する効果が得られ、また高温で加熱処理する必要がないので、多層反射膜の反射率低下やピーク波長の大幅なシフトを防止できる。

また、基板上に形成した多層反射膜を加熱保持された液体と接触させて加熱処理を行うことができ、例えば、加熱保持された洗浄液中に基板を浸漬するなどして所定時間接触させるようすれば、新たな工程を追加することなく、洗浄と一緒に本発明の加熱処理を行える。

また、上記多層反射膜として、たとえばモリブデンとシリコンの薄膜を交互に積層した多層膜を用いることにより、13~14nmのEUV光に対する高い反射率が得られるが、本発明の加熱処理を施すことにより、多層反射膜の経時変化を抑制できる。

また、本発明に係る反射型マスクブランクの製造方法により製造された反射型マスクブランクの吸収体層にパターンを形成することにより、多層反射膜の応力の経時変化を抑制し、実用上安定して使用できる反射型マスクが得られる。

## WHAT IS CLAIMED IS:

1. 基板上に、少なくとも露光光を反射する多層反射膜と、該多層反射膜上に設けられる露光光を吸収する吸収体層とを形成する反射型マスクプランクの製造方法であって、

多層反射膜成膜後の熱的要因により前記多層反射膜を構成している各層界面のミキシングが起きないように、前記多層反射膜の成膜時、及び／又は成膜後、該多層反射膜付き基板に加熱処理を加えることによって、前記各層界面のミキシングの進行を抑制することを特徴とする反射型マスクプランクの製造方法。

2. 前記加熱処理は、前記吸収体層上にレジスト膜を形成する前に行うことを特徴とする請求項1記載の反射型マスクプランクの製造方法。

3. 前記レジスト膜は化学增幅型レジストであることを特徴とする請求項2に記載の反射型マスクプランクの製造方法。

4. 前記加熱処理における前記多層反射膜付き基板の基板加熱温度が、50°C以上レジスト膜のペーク温度以下であることを特徴とする請求項1記載の反射型マスクプランクの製造方法。

5. 前記基板上に形成した多層反射膜を加熱保持された液体と接触させることにより加熱処理を行うことを特徴とする請求項1に記載の反射型マスクプランクの製造方法。

6. 請求項1に記載の反射型マスクプランクの製造方法により製造された反射型マスクプランクの吸収体層にパターンを形成することを特徴とする反射型マスクの製造方法。

7. 請求項6記載の反射型マスクの製造方法により製造された反射型マスクを使用して、リソグラフィー技術により半導体基板上に微細パターンを形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

8. 基板上に、少なくとも露光光を反射する多層反射膜と、該反射多層膜上に設けられる露光光を吸収する吸収体層とを形成する反射型マスクプランクの製造方法であって、

前記吸収体層上にレジスト膜を形成する前に、前記基板上に形成した多層反射膜を50℃以上レジスト膜のピーク温度以下の基板加熱温度で加熱処理する工程を有することを特徴とする反射型マスクブランクの製造方法。

9. 前記レジスト膜は化学增幅型レジストであることを特徴とする請求項8に記載の反射型マスクブランクの製造方法。

10. 前記基板上に形成した多層反射膜を加熱保持された液体と接触させることにより加熱処理を行うことを特徴とする請求項8に記載の反射型マスクブランクの製造方法。

11. 請求項8に記載の反射型マスクブランクの製造方法により製造された反射型マスクブランクの吸収体層にパターンを形成することを特徴とする反射型マスクの製造方法。

12. 請求項11記載の反射型マスクの製造方法により製造された反射型マスクを使用して、リソグラフィー技術により半導体基板上に微細パターンを形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

Abstract of the Disclosure:

基板上に、少なくとも露光光を反射する多層反射膜と、該多層反射膜上に設けられる露光光を吸収する吸収体層とを形成する反射型マスクブランクの製造方法であって、多層反射膜成膜後の熱的要因により前記多層反射膜を構成している各層界面のミキシングが起きないように、前記多層反射膜の成膜時、及び／又は成膜後、該多層反射膜付き基板に加熱処理を加えることによって、前記各層界面のミキシングの進行を抑制することを特徴とする。

FIG. 1A

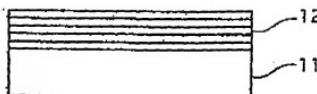


FIG. 1B

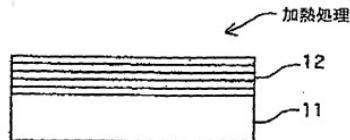


FIG. 1C

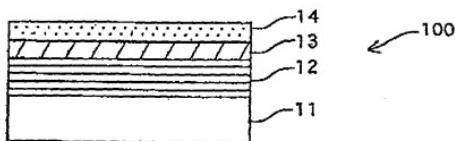
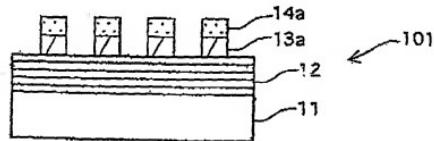


FIG. 1D



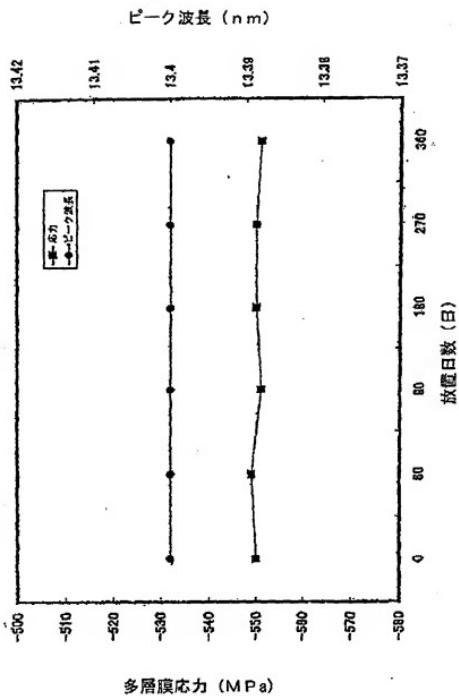


FIG. 2

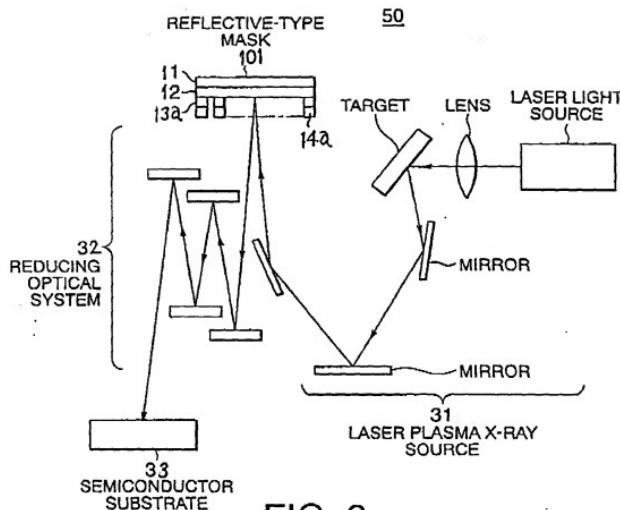


FIG. 3

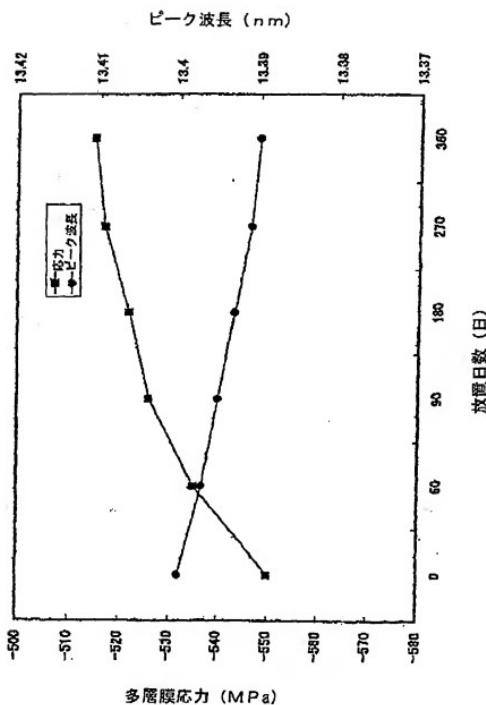


FIG. 4